

FEDERAL GERMAN REPUBLIC



GERMAN PATENT OFFICE

## DISCLOSURE

DE 43 15 383 A1

File No.: P 43 15 383.6  
Date of application: May 8, 1993  
Date of disclosure: November 10, 1994

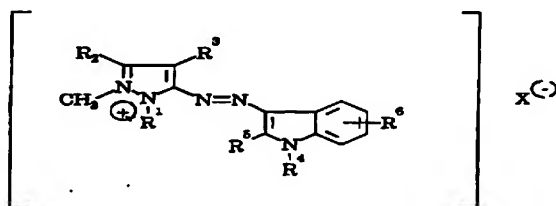
Int. Cl.: C 09 B 44/14  
C 09 B 29/40  
D 06 P 1/41  
D 06 P 3/76  
D 06 P 3/24  
D 06 P 3/52  
D 06 P 3/82  
C 07 D 403/12,  
// (C 07 D 403/12,  
209:40, 231:38

Applicant:  
Bayer AG, 51373 Leverkusen, DE

Inventor:  
Meisel, Karlheinz, Dr.,  
5068 Odenthal, DE

Cationic diazacyanine dyestuffs

New cationic diazacyanine dyestuffs of formula (I)



in which

R<sup>1</sup> stands for optionally substituted alkyl or optionally substituted aryl,  
R<sup>2</sup> stands for hydrogen, optionally substituted alkyl or optionally substituted aryl,  
R<sup>3</sup> stands for optionally substituted alkoxy carbonyl, optionally substituted aminocarbonyl or cyano,  
R<sup>4</sup> stands for hydrogen or optionally substituted alkyl,  
R<sup>5</sup> stands for optionally substituted alkyl or optionally substituted aryl,  
R<sup>6</sup> stands for hydrogen, optionally substituted alkyl, halogen, amino optionally substituted by alkyl or aryl,  
which may in turn be optionally substituted, cyano, nitro, optionally substituted alkoxy carbonyl, optionally substituted alkyl carbonyl, optionally substituted aralkyl carbonyl, optionally substituted alkyl sulfonyl, optionally substituted aralkyl sulfonyl, optionally substituted aryl sulfonyl or aminosulfonyl optionally substituted by alkyl or aryl, which may in turn be optionally substituted, and

X<sup>(-)</sup> stands for an equivalent of an anion standard in dyestuff chemistry,

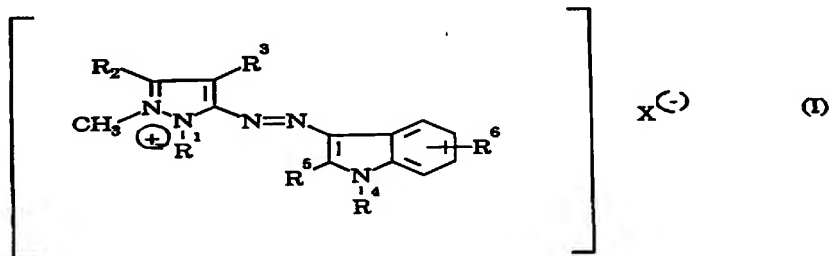
a method for their production and their use for dyeing and imprinting textile fiber materials.

The following information is taken from the documents submitted by the applicant

### Specification

The present invention concerns new cationic diazacyanine dyestuffs, a method for producing them, their use for dyeing and imprinting textile fiber materials and textile fiber materials which are dyed or imprinted with the new cationic diazacyanine dyestuffs.

Cationic diazacyanine dyestuffs of formula (I) have been found



in which

R<sup>1</sup> stands for optionally substituted alkyl or optionally substituted aryl,

R<sup>2</sup> stands for hydrogen, optionally substituted alkyl or optionally substituted aryl,

R<sup>3</sup> stands for optionally substituted alkoxycarbonyl, optionally substituted aminocarbonyl or cyano,

R<sup>4</sup> stands for hydrogen or optionally substituted alkyl,

R<sup>5</sup> stands for optionally substituted alkyl or optionally substituted aryl,

R<sup>6</sup> stands for hydrogen, optionally substituted alkyl, halogen, amino optionally substituted by alkyl or aryl, which may in turn be optionally substituted, cyano, nitro, optionally substituted alkoxycarbonyl, optionally substituted alkylcarbonyl, optionally substituted aralkylcarbonyl, optionally substituted alkylsulfonyl, optionally substituted aralkylsulfonyl, optionally substituted arylsulfonyl or aminosulfonyl optionally substituted by alkyl or aryl, which may in turn be optionally substituted, and

X<sup>(-)</sup> stands for an equivalent of an anion standard in dyestuff chemistry.

The alkyl groups, substituted alkyl groups and alkyl groups in combined parts of the molecule containing alkyl groups, as in alkoxycarbonyl, amino substituted by alkyl, alkoxycarbonyl, aralkylcarbonyl, alkylsulfonyl, aralkylsulfonyl and aminosulfonyl substituted by alkyl may, for example, be C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub> alkyl groups.

The aryl groups, substituted aryl groups, and aryl groups in combined parts of the molecule containing aryl groups, such as amino substituted by aryl, aralkylcarbonyl, aralkylsulfonyl, arylsulfonyl and aminosulfonyl substituted by aryl may, for example be C<sub>6</sub>-C<sub>10</sub> aryl groups.

Halogen groups and halogen groups in combined parts of the molecule containing halogen groups, such as alkyl substituted by halogen or phenoxy may, for example, be fluorine, chlorine or bromine. Chlorine is particularly preferred.

Anions standard in dyestuff chemistry are, for example, chloride, bromide, sulfate, methylsulfate, acetate, lactate, tetrafluoroborate, trichlorozincate, tetrachlorozincate and tetrachloroferrate.

In preferred dyestuffs of formula (I)

R<sup>1</sup> stands for

C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-alkyl, which is optionally substituted by C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub> alkoxy, phenyl, hydroxy, carbonyl, C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-alkoxycarbonyl, halogen, cyano, optionally substituted amino, aminocarbonyl, sulfonyl, C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-alkoxysulfonyl, C<sub>6</sub>-C<sub>10</sub>-aryl sulfonyloxy-C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-alkyl of the formula aryl-SO<sub>2</sub>-O-alkyl-, phenoxysulfonyl or aminosulfonyl,

where, in the case of phenyl substituents, phenyl may be optionally substituted one to four times by C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-alkyl, halogen, nitro, C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-alkoxy, C<sub>6</sub>-C<sub>10</sub>-aryl-C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-alkoxy of the formula aryl-alkoxy-, cyano, nitro, hydroxy or amino which may in turn be optionally substituted one or two times by C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-alkyl, phenyl, acetyl or benzoyl, or by amino-carbonyl which may in turn be optionally substituted one or two times by C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-alkyl or by phenyl, or sulfonyl, C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-alkylsulfonyl or aminosulfonyl,

where, in the case of aminosulfonyl substituents, the amino group may in turn be optionally substituted one or two times by C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-alkyl or phenyl, and

where, in the case of amino, aminocarbonyl or aminosulfonyl substituents, the amino group may be optionally substituted one or two times in each case by C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-alkyl, phenyl or acetyl, or

stands for phenyl which is optionally substituted by C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-alkyl, C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-alkoxy, C<sub>6</sub>-C<sub>10</sub>-aryl-C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-alkoxy of the formula alkoxy-aryl-, amino, aminocarbonyl, C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-alkoxy-sulfonyl, C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-alkoxycarbonyl, C<sub>6</sub>-C<sub>10</sub>-aryl sulfonyloxy-C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-alkyl of the formula aryl-SO<sub>2</sub>-O-alkyl-, sulfonyl, phenoxysulfonyl, cyano, nitro, hydroxy or carbonyl,

where amino substituents may optionally be substituted one or two times by C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-alkyl, phenyl or acetyl and

where, in the case of aminocarbonyl and aminosulfonyl substituents, the amino group may be optionally substituted one or two times in each case by C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-alkyl or phenyl,

R<sup>2</sup> stands for hydrogen, for C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-alkyl which can be optionally substituted in the same way as indicated in the definition of alkyl for R<sup>1</sup>, or for phenyl which can be optionally substituted in the same way as indicated in the definition of phenyl for R<sup>1</sup>,

R<sup>3</sup> stands for C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-alkoxycarbonyl which can be optionally substituted in the same way as indicated in the definition of C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-alkyl for R<sup>1</sup>, for aminocarbonyl which may be optionally substituted in the same way as indicated in the definition of aminocarbonyl substituted by C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub> alkyl for R<sup>1</sup>, or for cyano,

R<sup>4</sup> stands for hydrogen or for C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-alkyl which can be optionally substituted in the same way as indicated in the definition of C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-alkyl for R<sup>1</sup>,

R<sup>5</sup> stands for C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-alkyl which can be optionally substituted in the same way as indicated in the definition of C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-alkyl for R<sup>1</sup> or for phenyl which can be optionally substituted in the same way as indicated in the definition of phenyl for R<sup>1</sup>,

R<sup>6</sup> stands for hydrogen, for C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-alkyl which can be optionally substituted in the same way as indicated in the definition of C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-alkyl for R<sup>1</sup>, for chlorine, for amino, aminocarbonyl or aminosulfonyl which can be optionally substituted in the same way as indicated in the definition of C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-alkyl substituted with these radicals for R<sup>1</sup>, for cyano, for nitro, for C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-alkoxycarbonyl, for C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-alkylcarbonyl, for C<sub>6</sub>-C<sub>10</sub>-aryl-C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-alkylcarbonyl, for C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-alkylsulfonyl, for C<sub>6</sub>-C<sub>10</sub>-aryl-C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-alkylsulfonyl, for C<sub>6</sub>-C<sub>10</sub>-arylsulfonyl, or for aminosulfonyl which may be optionally substituted one or two times with C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-alkyl or phenyl, and

X<sup>(-)</sup> stands for an equivalent of chloride, bromide, sulfate, methyl sulfate, acetate, lactate, tetrafluoroborate, trichlorozincate, tetrachlorozincate or tetrachloroferrate.

In especially preferred dyestuffs or formula (I),

R<sup>1</sup> stands for C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-alkyl which may be optionally substituted one or two times by phenyl, hydroxy, chlorine, cyano or aminocarbonyl, or for phenyl which may be optionally substituted one to three times by C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-alkyl, C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-alkoxy, cyano, nitro, hydroxy or by amino which may in turn be optionally substituted one or two times by C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-alkyl, phenyl or acetyl,

R<sup>2</sup> stands for hydrogen, for C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-alkyl which can be optionally substituted one or two times by cyano or aminocarbonyl or for phenyl which can be optionally substituted one to three times by C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-alkyl, C<sub>1</sub>-C<sub>2</sub>-alkoxy, C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-alkoxycarbonyl or cyano,

R<sup>3</sup> stands for C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-alkoxycarbonyl which can be optionally substituted one or two times by phenyl, for aminocarbonyl which can be optionally substituted one or two times by C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-alkyl or phenyl or for cyano,

R<sup>4</sup> stands for hydrogen or for C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-alkyl which can be optionally substituted one or two times by chlorine, cyano, C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-alkoxycarbonyl, phenyl or aminocarbonyl, where aminocarbonyl can be optionally substituted one or two times by C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-alkyl or phenyl,

R<sup>5</sup> stands for C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-alkyl which can be optionally substituted one or two times by chlorine or cyano or for phenyl which can be optionally substituted one to three times by C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-alkyl, chlorine, cyano, nitro, C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-alkoxy, C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-alkoxycarbonyl, sulfonyl, C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-alkoxysulfonyl, amino or aminocarbonyl, where amino and aminocarbonyl may be optionally substituted one or two times by C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-alkyl or phenyl,

R<sup>6</sup> stands for hydrogen, for chlorine, for C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-alkyl which can be optionally substituted one or two times by C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-alkoxy, amino or aminocarbonyl, where amino and aminocarbonyl can be optionally substituted one or two times by C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-alkyl or phenyl, for amino which can be optionally substituted one or two times by C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-alkyl which can be optionally substituted one or two times by cyano, chlorine or phenyl, for aminocarbonyl which can be optionally substituted one or two times by C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-alkyl or phenyl, for cyano, for nitro, for C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-alkoxycarbonyl, for C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-alkylcarbonyl, C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-alkylsulfonyl, for phenylsulfonyl or for aminosulfonyl which can be optionally substituted one or two times by C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-alkyl or phenyl, and

$X^{(-)}$  has the meaning given above.

In especially highly preferred dyestuffs of formula (I),

$R^1$  stands for methyl, ethyl or phenyl,

$R^2$  stands for hydrogen, methyl, ethyl, cyanomethyl, aminocarbonylmethyl or phenyl,

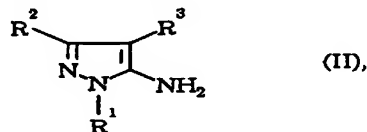
$R^3$  stands for methoxy carbonyl, ethoxycarbonyl, benzoxycarbonyl, cyano or aminocarbonyl,

$R^4$  stands for hydrogen or  $C_1$ - $C_4$ -alkyl which can be optionally substituted by a phenyl, cyano or aminocarbonyl group, where aminocarbonyl can be optionally substituted one or two times by  $C_1$ - $C_4$ -alkyl or phenyl,

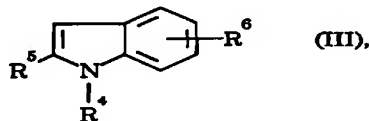
$R^5$  stands for  $C_1$ - $C_4$ -alkyl which can be optionally substituted by a cyano group, or for phenyl which can be optionally substituted one or two times by methyl, ethyl, amino, cyano, aminocarbonyl, methoxy, ethoxy, methoxycarbonyl or ethoxycarbonyl, where amino can be optionally substituted one or two times by methyl or ethyl and aminocarbonyl can be optionally substituted one or two times by methyl, ethyl or phenyl, and  $R^6$  stands for hydrogen, for methyl or ethyl which can be optionally substituted by a cyano, methoxy, ethoxy, amino or aminocarbonyl group, where amino can be optionally substituted one or two times by methyl or ethyl and amino carbonyl can be optionally substituted one or two times by methyl, ethyl or phenyl, for amino which can be optionally substituted one or two times by methyl, ethyl, cyanomethyl, cyanoethyl, methylphenyl or ethylphenyl, for aminocarbonyl which can be optionally substituted one or two times by methyl, ethyl or phenyl, for cyano, for nitro, for methoxycarbonyl, for ethoxycarbonyl, for methoxysulfonyl, for ethylsulfonyl, phenylsulfonyl or aminosulfonyl in the 5 position, and

$X^{(-)}$  stands for an equivalent of chloride, acetate, trichlorozincate or tetrachloroferrate.

The present invention further concerns a method for producing cationic diazacyanine dyestuffs of formula (I) characterized in that a compound of formula (II)



in which  $R^1$ ,  $R^2$  and  $R^3$  have the meaning given for formula (I), is diazotized with nitrosyl sulfuric acid in the presence of acetic acid and/or propionic acid, and the diazotization product is reacted with a compound of formula (III)



in which  $R^4$ ,  $R^5$  and  $R^6$  have the meaning given for formula (I), and coupled and the azo dyestuffs formed are methylated with a methylating agent in a solvent.

Diazotization can be performed, for example, at temperatures under +10°C, and preferably under +5°C, coupling can be performed, for example, at temperatures under +30°C, and preferably under +25°C, and methylation can be performed, for example, at 40 to 90°C, and preferably at 70 to 90°C.

The reactands are used preferably in the stoichiometric ratio but one can also use one of the reactands in an excess, for example, the coupling component in an amount of 1.01 to 1.20 mole relative to the diazotization product of the compound of formula (II).

Methylating agents can be, for example, dimethylsulfate, methylchloride, methyliodide, dimethylcarbonate and phosphoric acid trimethylester. Suitable solvents are, for example, N-methylpyrrolidone and dimethylformamide.

The dyestuffs of formula (I) can be isolated from the reaction mixture present after diazotization, coupling and methylation, for example, by withdrawing the reaction mixture onto an excess of water, adding common salt and separating the dyestuff of formula (I) by filtration, and then washing if necessary. In many cases the dyestuff of formula (I) precipitates directly, after cooling if necessary. The addition of common salt is then unnecessary.

The present invention further concerns the use of cationic diazacyanine dyestuffs of formula (I) for the dyeing and imprinting of textile fiber materials. Textile fiber materials which consist of polyacrylonitrile, acid-modified polyamides and/or acid-modified polyesters or which contain one or more of these materials are particularly suitable for this purpose. The dyeing and imprinting of such materials with the dyestuffs of formula (I) can be performed using the familiar methods,

Finally, the present invention also concerns textile fiber materials which are dyed or imprinted with cationic dyestuffs of formula (I).

The cationic diazacyanine dyestuffs of the invention give brilliant and intense yellow to orange colorations with high light fastness and good fastness to washing, perspiration and decatizing. The dyestuffs are stable in a wide pH range from 2 to 7 and can, if necessary, be applied in combination with other cationic dyestuffs.

Unlike well-known diazacyanine dyestuffs, for example, those corresponding to formula (I) but containing hydrogen or methyl as substituent R<sup>3</sup> (see, for example, EP-A 55 224), the dyestuffs of the invention are especially distinguished in that they have a greatly reduced toxicity to daphnia, fish and algae if they are unintentionally released into the environment. The dyestuffs of the invention can therefore be transported at less expense.

## Examples

### Example 1

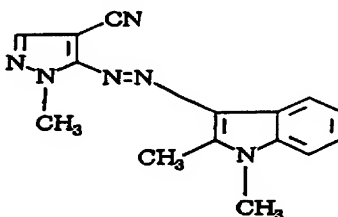
#### a) Diazotization

7.2 g sodium nitrite were slowly introduced into 50 ml 96% by weight sulfuric acid and 100 ml of a mixture of 1 part by weight propionic acid and 5 parts by weight acetic acid were added. 10.9 g 1-methyl-4-cyano-5-amino pyrazole and 100 ml of the propionic

acid-acetic acid mixture above were slowly added at a temperature of less than +3°C. The mixture was stirred for another two hours at a temperature of under +3°C.

#### b) Coupling

14.5 g 1,2-dimethylindole were dissolved in 100 ml of the propionic acid-acetic acid mixture also used in a), and this solution was slowly mixed at temperatures under +5°C with the diazonium salt solution made up according to a). The combined solutions were then adjusted with sodium acetate to a pH value of 5, diluted with 1.5 l water, stirred for 10 minutes and then drawn off. This gave 21.9 g of the azo dyestuff of the formula



#### c) Methylation

11.1 g of the azo dyestuff obtained according to b) were methylated in 100 ml N-methylpyrrolidone with 25 ml dimethylsulfate for 13 hours at 80°C. The mixture was then cooled, drawn off and washed with N-methylpyrrolidone. The moist filter cake was stirred for 2 hours at room temperature in 400 ml of a 5% by weight aqueous common salt solution. After separation, the precipitate was washed with a 5% by weight common salt solution. 12.3 g of the dyestuff of formula (I) was obtained with  $R^1 = \text{CH}_3$ ,  $R^2 = \text{H}$ ,  $R^3 = \text{CN}$ ,  $R^4 = \text{CH}_3$ ,  $R^5 = \text{CH}_3$  and  $R^6 = \text{H}$ . The  $\lambda_{\text{max}}$  of this dyestuff was 458 nm.

#### Examples 2 through 67

These examples were carried out as for example 1. The products listed in the following table were obtained.

Table 1

Key: a – example

<i>a</i>	Beispiel	R <sup>1</sup>	R <sup>2</sup>	R <sup>3</sup>	R <sup>4</sup>	R <sup>5</sup>	R <sup>6</sup>	$\lambda_{\max}$
2		Me	H	COOEt	H	Me	H	424
3		Me	H	COOEt	Me	Me	H	435
4		Me	H	COOEt	H	Ph	H	451
5		Me	H	COOEt	Me	Ph	H	443
6		Me	H	COOEt	Me	4-Cl-Ph	H	442
7		Me	H	COOEt	Me	4-OCH <sub>3</sub> -Ph	H	453
8		Me	H	COOEt	Me	Ph	5-Me	446
9		Me	H	COOEt	Me	Ph	6-Cl	439
10		Ph	H	COOEt	H	Me	H	440
11		Ph	H	COOEt	Me	Me	H	447
12		Ph	H	COOEt	H	Ph	H	461
13		Ph	H	COOEt	Me	Ph	H	451
14		Me	H	CN	H	Me	H	453
15		Me	H	CN	Me	Me	H	458
16		Me	H	CN	H	Ph	H	480
17		Me	H	CN	Me	Ph	H	451
18		Me	H	CN	Me	4-Cl-Ph	H	469
19		Me	H	CN	Me	4-OCH <sub>3</sub> -Ph	H	478
20		Me	H	CN	Me	Ph	5-Me	471
21		Me	H	CN	Me	Ph	6-Cl	467
22		Ph	H	CN	H	Me	H	465
23		Ph	H	CN	Me	Me	H	468
24		Ph	H	CN	H	Ph	H	494
25		Ph	H	CN	Me	Ph	H	481



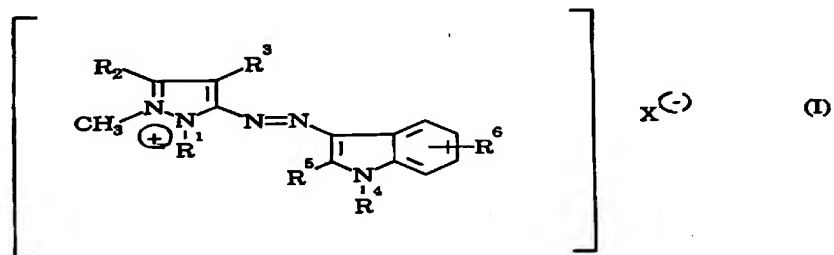
$\alpha$	Beispiel	R <sup>1</sup>	R <sup>2</sup>	R <sup>3</sup>	R <sup>4</sup>	R <sup>5</sup>	R <sup>6</sup>	$\lambda_{\max}$
26		Ph	Me	CN	Me	H	H	454
27		Ph	Me	CN	Me	Me	H	463
28		Ph	Me	CN	H	Ph	H	493
29		Ph	Me	CN	Me	Ph	H	480
30		Me	Me	CN	H	Ph	H	480
31		Me	Me	CN	Me	Ph	H	468
32		Me	Me	CN	H	Me	H	452
33		Me	Me	CN	Me	Me	H	457
34		Ph	CH <sub>2</sub> CN	CN	H	Ph	H	488
35		Ph	CH <sub>2</sub> CN	CN	Me	Ph	H	473
36		Ph	CH <sub>2</sub> CN	CN	H	Me	H	458
37		Ph	CH <sub>2</sub> CN	CN	Me	Me	H	464
38		Me	H	CONH <sub>2</sub>	H	Ph	H	463
39		Me	H	CONH <sub>2</sub>	Me	Ph	H	459
40		Me	H	CONH <sub>2</sub>	Me	Me	H	448
41		Ph	H	CONH <sub>2</sub>	H	Ph	H	476
42		Ph	H	CONH <sub>2</sub>	Me	Ph	H	472
43		Ph	H	CONH <sub>2</sub>	H	Me	H	460
44		Ph	H	CONH <sub>2</sub>	Me	Me	H	467
45		Me	Me	COOEt	H	Ph	H	447
46		Me	Me	COOEt	Me	Ph	H	442
47		Me	Me	COOEt	Me	Me	H	433
48		Ph	Me	COOEt	H	Ph	H	429
49		Ph	Me	COOEt	Me	Ph	H	423

Beispiel	R <sup>1</sup>	R <sup>2</sup>	R <sup>3</sup>	R <sup>4</sup>	R <sup>5</sup>	R <sup>6</sup>	$\lambda_{\text{max}}$
50	Ph	Me	COOEt	H	Me	H	418
51	Ph	Me	COOEt	Me	Me	H	424
52	Me	Me	COOMe	Me	Me	H	432
53	Ph	Me	COOMe	H	Ph	H	436
54	Ph	Me	COOMe	Me	Ph	H	444
55	Ph	Me	COOMe	H	Me	H	414
56	Me	CH <sub>2</sub> CN	CN	H	Ph	H	472
57	Me	CH <sub>2</sub> CN	CN	Me	Ph	H	466
58	Me	CH <sub>2</sub> CN	CN	H	Me	H	438
59	Me	CH <sub>2</sub> CN	CN	Me	Me	H	452
60	Me	Ph	CN	H	Ph	H	476
61	Me	Ph	CN	Me	Ph	H	464
62	Ph	Ph	CN	H	Ph	H	482
63	Ph	Ph	CN	Me	Ph	H	478
64	Ph	Ph	CN	H	Me	H	454
65	Ph	Ph	CN	Me	Me	H	463
66	Me	H	COOMe	H	Ph	H	461
67	Me	H	COOMe	Me	Ph	H	442

Me = Methyl, Et = Ethyl, Ph = Phenyl

#### Claims

1. Cationic diazacyanine dyestuffs of formula (I)



in which

R<sup>1</sup> stands for optionally substituted alkyl or optionally substituted aryl,  
 R<sup>2</sup> stands for hydrogen, optionally substituted alkyl or optionally substituted aryl,  
 R<sup>3</sup> stands for optionally substituted alkoxy-carbonyl, optionally substituted aminocarbonyl or cyano,  
 R<sup>4</sup> stands for hydrogen or optionally substituted alkyl,  
 R<sup>5</sup> stands for optionally substituted alkyl or optionally substituted aryl,  
 R<sup>6</sup> stands for hydrogen, optionally substituted alkyl, halogen, amino optionally substituted by alkyl or aryl, which may in turn be optionally substituted, cyano, nitro, optionally substituted alkoxy-carbonyl, optionally substituted alkyl-carbonyl, optionally substituted aralkyl-carbonyl, optionally substituted alkyl-sulfonyl, optionally substituted aralkyl-sulfonyl, optionally substituted aryl-sulfonyl or aminosulfonyl optionally substituted by alkyl or aryl, which may in turn be optionally substituted, and

X<sup>(-)</sup> stands for an equivalent of an anion standard in dyestuff chemistry.

2. Dyestuffs according to claim 1, characterized in that, in formula (I),

R<sup>1</sup> stands for  
 C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-alkyl, which is optionally substituted by C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub> alkoxy, phenyl, hydroxy, carbonyl, C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>- alkoxy-carbonyl, halogen, cyano, optionally substituted amino, aminocarbonyl, sulfonyl, C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-alkoxysulfonyl, C<sub>6</sub>-C<sub>10</sub>-aryl sulfonyloxy-C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-alkyl of the formula aryl-SO<sub>2</sub>-O-alkyl-, phenoxysulfonyl or aminosulfonyl,

where, in the case of phenyl substituents, phenyl may be optionally substituted one to four times by C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-alkyl, halogen, nitro, C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-alkoxy, C<sub>6</sub>-C<sub>10</sub>-aryl-C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-alkoxy of the formula aryl-alkoxy-, cyano, nitro, hydroxy or amino which may in turn be optionally substituted one or two times by C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-alkyl, phenyl, acetyl or benzoyl, or by amino-carbonyl which may in turn be optionally substituted one or two times by C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>- alkyl or by phenyl, or sulfonyl, C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-alkyl-sulfonyl or aminosulfonyl,

where, in the case of aminosulfonyl substituents, the amino group may in turn be optionally substituted one or two times by C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-alkyl or phenyl, and

where, in the case of amino, aminocarbonyl or aminosulfonyl substituents, the amino group may be optionally substituted one or two times in each case by C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-alkyl, phenyl or acetyl, or

stands for phenyl which is optionally substituted by C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-alkyl, C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>- alkoxy, C<sub>6</sub>-C<sub>10</sub>-aryl-C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-alkoxy of the formula alkoxy-aryl-, amino, aminocarbonyl, C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-alkoxy-sulfonyl, C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>- alkoxy-carbonyl, C<sub>6</sub>-C<sub>10</sub>-arylsulfonyloxy-C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-alkyl of the formula aryl-SO<sub>2</sub>-O-alkyl-, sulfonyl, phenoxysulfonyl, cyano, nitro, hydroxy or carbonyl,

where amino substituents may optionally be substituted one or two times by C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-alkyl, phenyl or acetyl and

where, in the case of aminocarbonyl and aminosulfonyl substituents, the amino group may be optionally substituted one or two times in each case by C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-alkyl or phenyl,

R<sup>2</sup> stands for hydrogen, for C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-alkyl which can be optionally substituted in the same way as indicated in the definition of alkyl for R<sup>1</sup>, or for phenyl which can be optionally substituted in the same way as indicated in the definition of phenyl for R<sup>1</sup>,

R<sup>3</sup> stands for C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-alkoxycarbonyl which can be optionally substituted in the same way as indicated in the definition of C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-alkyl for R<sup>1</sup>, for aminocarbonyl which may be optionally substituted in the same way as indicated in the definition of aminocarbonyl substituted by C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub> alkyl for R<sup>1</sup>, or for cyano,

R<sup>4</sup> stands for hydrogen or for C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-alkyl which can be optionally substituted in the same way as indicated in the definition of C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-alkyl for R<sup>1</sup>,

R<sup>5</sup> stands for C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-alkyl which can be optionally substituted in the same way as indicated in the definition of C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-alkyl for R<sup>1</sup> or for phenyl which can be optionally substituted in the same way as indicated in the definition of phenyl for R<sup>1</sup>,

R<sup>6</sup> stands for hydrogen, for C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-alkyl which can be optionally substituted in the same way as indicated in the definition of C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-alkyl for R<sup>1</sup>, for chlorine, for amino, aminocarbonyl or aminosulfonyl which can be optionally substituted in the same way as indicated in the definition of C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-alkyl substituted with these radicals for R<sup>1</sup>, for cyano, for nitro, for C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-alkoxycarbonyl, for C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-alkylcarbonyl, for C<sub>6</sub>-C<sub>10</sub>-aryl-C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-alkylcarbonyl, for C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-alkylsulfonyl, for C<sub>6</sub>-C<sub>10</sub>-aryl-C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-alkylsulfonyl, for C<sub>6</sub>-C<sub>10</sub>-aryl-sulfonyl, or for aminosulfonyl which may be optionally substituted one or two times with C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-alkyl or phenyl, and

X<sup>(-)</sup> stands for an equivalent of chloride, bromide, sulfate, methyl sulfate, acetate, lactate, tetrafluoroborate, trichlorozincate, tetrachlorozincate or tetrachloroferrate.

3. Dyestuffs according to claims 1 and 2, characterized in that, in formula (I),

R<sup>1</sup> stands for C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-alkyl which may be optionally substituted one or two times by phenyl, hydroxy, chlorine, cyano or aminocarbonyl, or for phenyl which may be optionally substituted one to three times by C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-alkyl, C<sub>1</sub>-C<sub>1</sub>-alkoxy, cyano, nitro, hydroxy or by amino which may in turn be optionally substituted one or two times by C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-alkyl, phenyl or acetyl,

R<sup>2</sup> stands for hydrogen, for C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-alkyl which can be optionally substituted one or two times by cyano or aminocarbonyl or for phenyl which can be optionally substituted one to three times by C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-alkyl, C<sub>1</sub>-C<sub>2</sub>-alkoxy, C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-alkoxycarbonyl or cyano,

R<sup>3</sup> stands for C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-alkoxycarbonyl which can be optionally substituted one or two times by phenyl, for aminocarbonyl which can be optionally substituted one or two times by C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-alkyl or phenyl or for cyano,

R<sup>4</sup> stands for hydrogen or for C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-alkyl which can be optionally substituted one or two times by chlorine, cyano, C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-alkoxycarbonyl, phenyl or aminocarbonyl, where aminocarbonyl can be optionally substituted one or two times by C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub> alkyl or phenyl,

R<sup>5</sup> stands for C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-alkyl which can be optionally substituted one or two times by chlorine or cyano or for phenyl which can be optionally substituted one to three times by C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-alkyl, chlorine, cyano, nitro, C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-alkoxy, C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-alkoxycarbonyl, sulfonyl, C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-alkoxysulfonyl, amino or aminocarbonyl, where amino and aminocarbonyl may be optionally substituted one or two times by C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-alkyl or phenyl,

R<sup>6</sup> stands for hydrogen, for chlorine, for C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-alkyl which can be optionally substituted one or two times by C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-alkoxy, amino or aminocarbonyl, where amino and aminocarbonyl can be optionally substituted one or two times by C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-alkyl or phenyl, for amino which can be optionally substituted one or two times by C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-alkyl which can be optionally substituted one or two times by cyano, chlorine or phenyl, for aminocarbonyl which can be optionally substituted one or two times by C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-alkyl or phenyl, for cyano, for nitro, for C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-alkoxycarbonyl, for C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-alkylcarbonyl, C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-alkylsulfonyl, for phenylsulfonyl or for aminosulfonyl which can be optionally substituted one or two times by C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-alkyl or phenyl, and

X<sup>(-)</sup> has the meaning given in claim 2.

4. Dyestuff according to claims 1 through 3, characterized in that, in formula (I),

R<sup>1</sup> stands for methyl, ethyl or phenyl,

R<sup>2</sup> stands for hydrogen, methyl, ethyl, cyanomethyl, aminocarbonylmethyl or phenyl,

R<sup>3</sup> stands for methoxycarbonyl, ethoxycarbonyl, benzoxy carbonyl, cyano or aminocarbonyl,

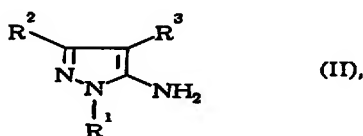
R<sup>4</sup> stands for hydrogen or C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-alkyl which can be optionally substituted by a phenyl, cyano or aminocarbonyl group, where aminocarbonyl can be optionally substituted one or two times by C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-alkyl or phenyl,

R<sup>5</sup> stands for C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-alkyl which can be optionally substituted by a cyano group, or for phenyl which can be optionally substituted one or two times by methyl, ethyl, amino, cyano, aminocarbonyl, methoxy, ethoxy, methoxycarbonyl or ethoxycarbonyl, where amino can be optionally substituted one or two times by methyl or ethyl and aminocarbonyl can be optionally substituted one or two times by methyl, ethyl or phenyl, and

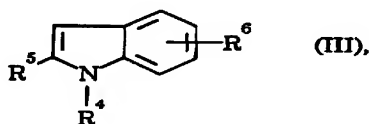
R<sup>6</sup> stands for hydrogen, for methyl or ethyl which can be optionally substituted by a cyano, methoxy, ethoxy, amino or aminocarbonyl group, where amino can be optionally substituted one or two times by methyl or ethyl and aminocarbonyl can be optionally substituted one or two times by methyl, ethyl or phenyl, for amino which can be optionally substituted one or two times by methyl, ethyl, cyanomethyl, cyanoethyl, methylphenyl or ethylphenyl, for aminocarbonyl which can be optionally substituted one or two times by methyl, ethyl or phenyl, for cyano, for nitro, for methoxycarbonyl, for ethoxycarbonyl, for methoxysulfonyl, for ethylsulfonyl, phenylsulfonyl or aminosulfonyl in the 5 position, and

X<sup>(-)</sup> stands for an equivalent of chloride, acetate, trichlorozincate or tetrachloroferrate.

5. Method for producing cationic diazacyanine dyestuffs of claim 1, characterized in that a compound of formula (II)



in which  $R^1$ ,  $R^2$  and  $R^3$  have the meaning given for formula (I), is diazotized with nitrosyl sulfuric acid in the presence of acetic acid and/or propionic acid, and the diazotization product is reacted with a compound of formula (III)



in which  $R^4$ ,  $R^5$  and  $R^6$  have the meaning given for formula (I), and coupled and the azo dyestuffs formed are methylated with a methylating agent in a solvent.

6. Method according to claim 5, characterized in that diazotization is performed under  $+10^\circ\text{C}$ , coupling is performed under  $+30^\circ\text{C}$  and methylation is performed at  $40$  to  $90^\circ\text{C}$ .
7. Method according to claims 5 and 6, characterized in that the coupling component is used in an amount of 0.01 to 1.20 mol relative to the diazotization product of the compound of formula (II).
8. Use of cationic diazacyanine dyestuffs of claim 1 for dyeing and imprinting textile fiber materials.
9. Use according to claim 8, characterized in that the textile fiber materials are those consisting of polyacrylonitrile, acid-modified polyamides or acid-modified polyesters or containing one or more of these materials.
10. Textile fiber materials, characterized in that they are dyed or imprinted with cationic diazacyanine dyestuffs of claim 1.



19 BUNDESREPUBLIK  
DEUTSCHLAND



DEUTSCHES  
PATENTAMT

12 Offenlegungsschrift  
10 DE 43 15 383 A 1

21 Aktenzeichen: P 43 15 383.6  
22 Anmeldetag: 8. 5. 93  
43 Offenlegungstag: 10. 11. 94

51 Int. Cl. 5:  
C 09 B 44/14  
C 09 B 29/40  
D 06 P 1/41  
D 06 P 3/76  
D 06 P 3/24  
D 06 P 3/52  
D 06 P 3/82  
C 07 D 403/12  
// (C07D 403/12,  
209:40, 231:38)

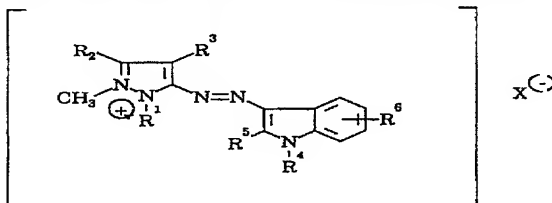
DE 43 15 383 A 1

71 Anmelder:  
Bayer AG, 51373 Leverkusen, DE

72 Erfinder:  
Meisel, Karlheinrich, Dipl.-Chem. Dr., 5068 Odenthal,  
DE

54 Kationische Diazacyaninfarbstoffe

57 Neue kationische Diazacyaninfarbstoffe der Formel (I)



kylsulfonyl, gegebenenfalls substituiertes Arylsulfonyl oder gegebenenfalls durch Alkyl oder Aryl, die ihrerseits gegebenfalls substituiert sein können, substituiertes Aminosulfonyl und

X<sup>-</sup> für ein Äquivalent eines in der Farbstoffchemie üblichen Anions stehen, ein Verfahren zu deren Herstellung und deren Verwendung zum Färben und Bedrucken von Textilfasermaterialien.

in der  
R<sup>1</sup> für gegebenenfalls substituiertes Alkyl oder gegebenenfalls substituiertes Aryl,  
R<sup>2</sup> für Wasserstoff, gegebenenfalls substituiertes Alkyl oder gegebenenfalls substituiertes Aryl,  
R<sup>3</sup> für gegebenenfalls substituiertes Alkoxy-carbonyl, gegebenenfalls substituiertes Aminocarbonyl oder Cyano,  
R<sup>4</sup> für Wasserstoff oder gegebenenfalls substituiertes Alkyl,  
R<sup>5</sup> für gegebenenfalls substituiertes Alkyl oder gegebenenfalls substituiertes Aryl,  
R<sup>6</sup> für Wasserstoff, gegebenenfalls substituiertes Alkyl, Halogen, gegebenenfalls durch Alkyl oder Aryl, die ihrerseits gegebenenfalls substituiert sein können, substituiertes Amino, Cyano, Nitro, gegebenenfalls substituiertes Alkoxy-carbonyl, gegebenenfalls substituiertes Alkyl-carbonyl, gegebenenfalls substituiertes Aryl-carbonyl, gegebenenfalls substituiertes Alkyl-sulfonyl, gegebenenfalls substituiertes Aryl-

Die folgenden Angaben sind den vom Anmelder eingereichten Unterlagen entnommen

BUNDESDRUCKEREI 09. 94 408 045/494

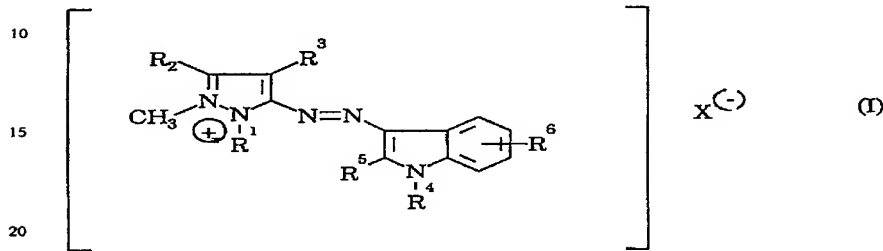
15/44

DE 43 15 383 A 1

## Beschreibung

Die vorliegende Erfindung betrifft neue kationische Diazacyaninfarbstoffe, ein Verfahren zu deren Herstellung, ihre Verwendung zum Färben und Bedrucken von Textilfasermaterialien und Textilfasermaterialien, welche mit den neuen kationischen Diazacyaninfarbstoffen gefärbt oder bedruckt sind.

Es wurden kationische Diazacyaninfarbstoffe der Formel (I) gefunden



in der

R<sup>1</sup> für gegebenenfalls substituiertes Alkyl oder gegebenenfalls substituiertes Aryl,

R<sup>2</sup> für Wasserstoff, gegebenenfalls substituiertes Alkyl oder gegebenenfalls substituiertes Aryl,

R<sup>3</sup> für gegebenenfalls substituiertes Alkoxy-carbonyl, gegebenenfalls substituiertes Aminocarbonyl oder Cyano,

R<sup>4</sup> für Wasserstoff oder gegebenenfalls substituiertes Alkyl,

R<sup>5</sup> für gegebenenfalls substituiertes Alkyl oder gegebenenfalls substituiertes Aryl,

R<sup>6</sup> für Wasserstoff, gegebenenfalls substituiertes Alkyl, Halogen, gegebenenfalls durch Alkyl oder Aryl, die ihrerseits gegebenenfalls substituiert sein können, substituiertes Amino, Cyano, Nitro, gegebenenfalls substituiertes Alkoxy-carbonyl, gegebenenfalls substituiertes Alkyl-carbonyl, gegebenenfalls substituiertes Aryl-carbonyl, gegebenenfalls substituiertes Alkylsulfonyl, gegebenenfalls substituiertes Arylsulfonyl oder gegebenenfalls durch Alkyl oder Aryl, die ihrerseits gegebenenfalls substituiert sein können, substituiertes Aminosulfonyl und

X<sup>-</sup> für ein Äquivalent eines in der Farbstoffchemie üblichen Anions stehen.

Bei den Alkylgruppen, bei substituierten Alkylgruppen und solchen in kombinierten Molekülteilen, die Alkylgruppen enthalten, wie in Alkoxy-carbonyl, durch Alkyl substituiertes Amino, Alkyl-carbonyl, Arylsulfonyl, Alkylsulfonyl, Arylsulfonyl und durch Alkyl substituiertes Aminosulfonyl, kann es sich beispielsweise um C<sub>1</sub>—C<sub>6</sub>-Alkylgruppen handeln.

Bei den Arylgruppen, bei substituierten Arylgruppen und solchen in kombinierten Molekülteilen, die Arylgruppen enthalten, wie durch Aryl substituiertes Amino, Aryl-carbonyl, Arylsulfonyl, Arylsulfonyl und durch Aryl substituiertes Aminosulfonyl, kann es sich beispielsweise um C<sub>6</sub>—C<sub>10</sub>-Arylgruppen handeln.

Bei Halogengruppen, auch solchen in kombinierten Molekülteilen, die Halogengruppen enthalten, wie durch Halogen substituiertes Alkyl oder Phenoxyl, kann es sich beispielsweise um Fluor, Chlor oder Brom handeln. Besonders bevorzugt ist Chlor.

In der Farbstoffchemie übliche Anionen sind beispielsweise Chlorid, Bromid, Sulfat, Methylsulfat, Acetat, Lactat, Tetrafluorborat, Trichlorzinkat, Tetrachlorzinkat und Tetrachlorferrat.

Bei bevorzugten Farbstoffen der Formel (I) steht

R<sup>1</sup> für C<sub>1</sub>—C<sub>4</sub>-Alkyl, das gegebenenfalls durch C<sub>1</sub>—C<sub>4</sub>-Alkoxy, Phenyl, Hydroxy, Carbonyl, C<sub>1</sub>—C<sub>4</sub>-Alkoxy-carbonyl, Halogen, Cyano, gegebenenfalls substituiertes Amino, Aminocarbonyl, Sulfonyl, C<sub>1</sub>—C<sub>4</sub>-Alkoxy-sulfonyl, C<sub>6</sub>—C<sub>10</sub>-Arylsulfonyloxy-C<sub>1</sub>—C<sub>4</sub>-Alkyl der Formel Aryl-SO<sub>2</sub>-O-alkyl-, Phenoxysulfonyl oder Aminosulfonyl substituiert ist,

wobei bei Phenylsubstituenten das Phenyl gegebenenfalls ein- bis viermal durch C<sub>1</sub>—C<sub>4</sub>-Alkyl, Halogen, Nitro, C<sub>1</sub>—C<sub>4</sub>-Alkoxy, C<sub>6</sub>—C<sub>10</sub>-Aryl-C<sub>1</sub>—C<sub>4</sub>-Alkoxy der Formel Aryl-alkoxy-, Cyano, Nitro, Hydroxy, Amino, das gegebenenfalls seinerseits ein- oder zweimal durch C<sub>1</sub>—C<sub>4</sub>-Alkyl, Phenyl, Acetyl oder Benzoyl substituiert sein kann, Aminocarbonyl, das gegebenenfalls seinerseits ein- oder zweimal durch C<sub>1</sub>—C<sub>4</sub>-Alkyl oder Phenyl substituiert sein kann, Sulfonyl, C<sub>1</sub>—C<sub>4</sub>-Alkylsulfonyl oder Aminosulfonyl substituiert sein kann,

wobei bei Aminosulfonylsubstituenten die Aminogruppe gegebenenfalls ihrerseits ein- bis zweimal durch C<sub>1</sub>—C<sub>4</sub>-Alkyl oder Phenyl substituiert sein kann, und

wobei bei Amino-, Aminocarbonyl- oder Aminosulfonylsubstituenten die Aminogruppe gegebenenfalls jeweils ein- oder zweimal durch C<sub>1</sub>—C<sub>4</sub>-Alkyl, Phenyl oder Acetyl substituiert sein kann, oder

für Phenyl, das gegebenenfalls durch C<sub>1</sub>—C<sub>4</sub>-Alkyl, C<sub>1</sub>—C<sub>4</sub>-Alkoxy, C<sub>6</sub>—C<sub>10</sub>-Aryl-C<sub>1</sub>—C<sub>4</sub>-Alkoxy der Formel Alkoxy-aryl-, Amino, Aminocarbonyl, C<sub>1</sub>—C<sub>4</sub>-Alkoxy-sulfonyl, C<sub>1</sub>—C<sub>4</sub>-Alkoxy-carbonyl, C<sub>6</sub>—C<sub>10</sub>-Arylsulfonyloxy-C<sub>1</sub>—C<sub>4</sub>-alkyl der Formel Aryl-SO<sub>2</sub>-O-Alkyl-, Sulfonyl, Phenoxysulfonyl, Cyano, Nitro, Hydroxy oder Carboxyl substituiert ist,

wobei Aminosubstituenten gegebenenfalls ein- oder zweimal durch C<sub>1</sub>—C<sub>6</sub>-Alkyl, Phenyl oder Acetyl substituiert sein können und

wobei bei Aminocarbonyl- und Aminosulfonylsubstituenten die Aminogruppe gegebenenfalls jeweils ein- oder



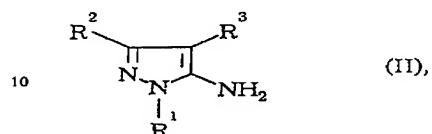
zweimal durch  $C_1-C_4$ -Alkyl oder Phenyl substituiert sein kann,  
 $R^2$  für Wasserstoff, für  $C_1-C_4$ -Alkyl, das gegebenenfalls in gleicher Weise substituiert sein kann wie bei der Definition von Alkyl bei  $R^1$  angegeben oder für Phenyl, das gegebenenfalls in gleicher Weise substituiert sein kann wie bei der Definition von Phenyl bei  $R^1$  angegeben,  
 $R^3$  für  $C_1-C_4$ -Alkoxy-carbonyl, das gegebenenfalls in gleicher Weise substituiert sein kann, wie bei der Definition von  $C_1-C_4$ -Alkyl bei  $R^1$  angegeben, für Aminocarbonyl, das gegebenenfalls in gleicher Weise substituiert sein kann, wie bei der Definition von  $C_1-C_4$ -Alkyl substituierten Aminocarbonyl bei  $R^1$  angegeben oder für Cyano,  
 $R^4$  für Wasserstoff oder für  $C_1-C_4$ -Alkyl, das gegebenenfalls in gleicher Weise substituiert sein kann, wie bei der Definition von  $C_1-C_4$ -Alkyl bei  $R^1$  angegeben,  
 $R^5$  für  $C_1-C_4$ -Alkyl, das gegebenenfalls in gleicher Weise substituiert sein kann, wie bei der Definition von  $C_1-C_4$ -Alkyl bei  $R^1$  angegeben oder für Phenyl, das gegebenenfalls in gleicher Weise substituiert sein kann, wie bei der Definition von Phenyl bei  $R^1$  angegeben,  
 $R^6$  für Wasserstoff, für  $C_1-C_4$ -Alkyl, das gegebenenfalls in gleicher Weise substituiert sein kann, wie bei der Definition von  $C_1-C_4$ -Alkyl bei  $R^1$  angegeben, für Chlor, für Amino, Aminocarbonyl oder Aminosulfonyl, die gegebenenfalls in gleicher Weise substituiert sein können wie bei der Definition von  $C_1-C_4$ -Alkyl, das mit diesen Resten substituiert ist, bei  $R^1$  angegeben, für Cyano, für Nitro, für  $C_1-C_4$ -Alkoxy-carbonyl, für  $C_1-C_4$ -Alkyl-carbonyl, für  $C_6-C_{10}$ -Aryl- $C_1-C_4$ -Alkyl-carbonyl, für  $C_1-C_4$ -Alkyl-sulfonyl, für  $C_6-C_{10}$ -Aryl- $C_1-C_4$ -Alkyl-sulfonyl, für  $C_6-C_{10}$ -Arylsulfonyl oder für Aminosulfonyl, das gegebenenfalls ein- oder zweimal mit  $C_1-C_4$ -Alkyl oder Phenyl substituiert sein kann und  
 $X^0$  für ein Äquivalent von Chlorid, Bromid, Sulfat, Methylsulfat, Acetat, Lactat, Tetrafluorborat, Trichlorzinkat, Tetrachlorzinkat oder Tetrachlorferrat.

Bei besonders bevorzugten Farbstoffen der Formel (I) steht  
 $R^1$  für  $C_1-C_4$ -Alkyl, das gegebenenfalls ein- bis zweimal durch Phenyl, Hydroxy, Chlor, Cyano oder Aminocarbonyl substituiert sein kann oder für Phenyl, das gegebenenfalls ein- bis dreimal durch  $C_1-C_4$ -Alkyl,  $C_1-C_4$ -Alkoxy, Cyano, Nitro, Hydroxy oder Amino, das gegebenenfalls seinerseits ein- oder zweimal durch  $C_1-C_4$ -Alkyl, Phenyl oder Acetyl substituiert sein kann,  
 $R^2$  für Wasserstoff, für  $C_1-C_4$ -Alkyl, das gegebenenfalls ein- oder zweimal durch Cyano oder Aminocarbonyl substituiert sein kann oder für Phenyl, das gegebenenfalls ein- bis dreimal durch  $C_1-C_4$ -Alkyl,  $C_1-C_4$ -Alkoxy,  $C_1-C_4$ -Alkoxy-carbonyl oder Cyano substituiert sein kann,  
 $R^3$  für  $C_1-C_4$ -Alkoxy-carbonyl, das gegebenenfalls ein- bis zweimal durch Phenyl substituiert sein kann, für Aminocarbonyl, das gegebenenfalls ein- oder zweimal durch  $C_1-C_4$ -Alkyl oder Phenyl substituiert sein kann oder für Cyano,  
 $R^4$  für Wasserstoff oder für  $C_1-C_4$ -Alkyl, das gegebenenfalls ein- bis zweimal durch Chlor, Cyano,  $C_1-C_4$ -Alkoxy-carbonyl, Phenyl oder Aminocarbonyl substituiert sein kann, wobei Aminocarbonyl gegebenenfalls ein- oder zweimal durch  $C_1-C_4$ -Alkyl oder Phenyl substituiert sein kann,  
 $R^5$  für  $C_1-C_4$ -Alkyl, das gegebenenfalls ein- oder zweimal durch Chlor oder Cyano substituiert sein kann oder für Phenyl, das gegebenenfalls ein- bis dreimal durch  $C_1-C_4$ -Alkyl, Chlor, Cyano, Nitro,  $C_1-C_4$ -Alkoxy,  $C_1-C_4$ -Alkoxy-carbonyl, Sulfonyl,  $C_1-C_4$ -Alkoxy-sulfonyl, Amino oder Aminocarbonyl substituiert sein kann, wobei Amino und Aminocarbonyl gegebenenfalls ein- oder zweimal durch  $C_1-C_4$ -Alkyl oder Phenyl substituiert sein kann,  
 $R^6$  für Wasserstoff, für Chlor, für  $C_1-C_4$ -Alkyl, das gegebenenfalls ein- oder zweimal durch  $C_1-C_4$ -Alkoxy, Amino oder Aminocarbonyl substituiert sein können, wobei Amino und Aminocarbonyl gegebenenfalls ein- oder zweimal durch  $C_1-C_4$ -Alkyl oder Phenyl substituiert sein können, für Amino, das gegebenenfalls ein- oder zweimal durch  $C_1-C_4$ -Alkyl, das gegebenenfalls ein- oder zweimal durch Cyano, Chlor oder Phenyl substituiert sein kann, für Aminocarbonyl, das gegebenenfalls ein- oder zweimal durch  $C_1-C_4$ -Alkyl oder Phenyl substituiert sein kann, für Cyano, für Nitro, für  $C_1-C_4$ -Alkoxy-carbonyl, für  $C_1-C_4$ -Alkyl-carbonyl,  $C_1-C_4$ -Alkyl-sulfonyl, für Phenylsulfonyl oder für Aminosulfonyl, das gegebenenfalls ein- oder zweimal durch  $C_1-C_4$ -Alkyl oder Phenyl substituiert sein kann und  
 $X^0$  die oben angegebene Bedeutung hat.

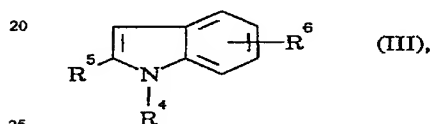
Bei ganz besonders bevorzugten Farbstoffen der Formel (I) steht  
 $R^1$  für Methyl, Ethyl oder Phenyl,  
 $R^2$  für Wasserstoff, Methyl, Ethyl, Cyanomethyl, Aminocarbonylmethyl oder Phenyl,  
 $R^3$  für Methoxycarbonyl, Ethoxycarbonyl, Benzoxycarbonyl, Cyano oder Aminocarbonyl,  
 $R^4$  für Wasserstoff oder  $C_1-C_4$ -Alkyl, das gegebenenfalls durch eine Phenyl-, Cyano- oder Aminocarbonylgruppe substituiert sein kann, wobei Aminocarbonyl gegebenenfalls ein- oder zweimal durch  $C_1-C_4$ -Alkyl oder Phenyl substituiert sein kann,  
 $R^5$  für  $C_1-C_4$ -Alkyl, das gegebenenfalls durch eine Cyanogruppe substituiert sein kann, oder für Phenyl, das gegebenenfalls ein- oder zweimal durch Methyl, Ethyl, Amino, Cyano, Aminocarbonyl, Methoxy, Ethoxy, Methoxycarbonyl oder Ethoxycarbonyl substituiert sein kann, wobei Amino gegebenenfalls ein- oder zweimal durch Methyl oder Ethyl und Aminocarbonyl gegebenenfalls ein- oder zweimal durch Methyl, Ethyl oder Phenyl substituiert sein kann und  
 $R^6$  für Wasserstoff, für Methyl oder Ethyl, die gegebenenfalls durch eine Cyano-, Methoxy-, Ethoxy, Amino- oder Aminocarbonylgruppe substituiert sein können, wobei Amino gegebenenfalls ein- oder zweimal durch Methyl oder Ethyl und Aminocarbonyl gegebenenfalls ein- oder zweimal durch Methyl, Ethyl oder Phenyl substituiert sein kann, für Amino, das gegebenenfalls ein- oder zweimal durch Methyl, Ethyl, Cyanomethyl, Cyanethyl, Methylphenyl oder Ethylphenyl substituiert sein kann, für Aminocarbonyl, das gegebenenfalls ein- oder zweimal durch Methyl, Ethyl oder Phenyl substituiert sein kann, für Cyano, für Nitro, für Methoxycarbonyl, für Ethox-

ycarbonyl, für Methylsulfonyl, für Ethylsulfonyl, Phenylsulfonyl oder Aminosulfonyl in 5-Stellung und  $X^{\ominus}$  für ein Äquivalent von Chlorid, Acetat, Trichlorzinkat oder Tetrachlorferrat.

Die vorliegende Erfindung betrifft weiterhin ein Verfahren zur Herstellung von kationischen Diazacyaninfarbstoffen der Formel (I), das dadurch gekennzeichnet ist, daß man eine Verbindung der Formel (II)



15 in der  $R^1$ ,  $R^2$  und  $R^3$  die bei Formel (I) angegebene Bedeutung haben, mit Nitrosylschwefelsäure in Gegenwart von Essigsäure und/oder Propionsäure diazotiert, das Diazotierungsprodukt mit einer Verbindung der Formel (III) umsetzt



in der  $R^4$ ,  $R^5$  und  $R^6$  die bei Formel (I) angegebene Bedeutung haben, kuppelt und die entstandenen Azofarbstoffe mit einem Methylierungsmittel in einem Lösungsmittel methyliert.

Die Diazotierung kann beispielsweise bei Temperaturen unter  $+10^{\circ}\text{C}$ , vorzugsweise unter  $+5^{\circ}\text{C}$ , die Kupplung beispielsweise bei Temperaturen unter  $+30^{\circ}\text{C}$ , vorzugsweise unter  $+25^{\circ}\text{C}$  und die Methylierung beispielsweise bei 40 bis  $90^{\circ}\text{C}$ , vorzugsweise 70 bis  $90^{\circ}\text{C}$  durchgeführt werden.

Die Reaktanden werden bevorzugt im stöchiometrischen Verhältnis eingesetzt, man kann jedoch auch einen der Reaktanden im Überschuß einsetzen, beispielsweise die Kupplungskomponente in einer Menge von 1,01 bis 1,20 Mol, bezogen auf das Diazotierungsprodukt der Verbindung der Formel (II).

35 Methylierungsmittel können beispielsweise Dimethylsulfat, Methylchlorid, Methyljodid, Dimethylcarbonat und Phosphorsäuretrimethylester sein. Als Lösungsmittel für die Methylierung kommen z. B. N-Methylpyrrolidon und Dimethylformamid in Frage.

Aus dem nach der Diazotierung, Kupplung und Methylierung vorliegenden Reaktionsgemisch kann man die Farbstoffe der Formel (I), z. B. isolieren, indem man das Reaktionsgemisch auf einen Überschuß Wasser austrägt, Kochsalz zufügt und den Farbstoff der Formel (I) durch Filtration abtrennt und gegebenenfalls wäscht. In manchen Fällen fällt der Farbstoff der Formel (I), gegebenenfalls nach Abkühlung, direkt aus. Man kann dann auf die Zugabe von Kochsalz verzichten.

Die vorliegende Erfindung betrifft weiterhin die Verwendung von kationischen Diazacyaninfarbstoffen der Formel (I) zum Färben und Bedrucken von Textilfasermaterialien. Hierfür sind besonders Textilfasermaterialien geeignet, die aus Polyacrylnitril, sauer modifizierten Polyamiden und/oder sauer modifizierten Polyestern bestehen oder eines oder mehrere dieser Materialien enthalten. Das Färben und das Bedrucken solcher Materialien mit den Farbstoffen der Formel (I) kann nach an sich bekannten Methoden erfolgen.

Schließlich betrifft die vorliegende Erfindung auch Textilfasermaterialien, die mit kationischen Diazacyaninfarbstoffen der Formel (I) gefärbt oder bedruckt sind.

50 Die erfindungsgemäßen kationischen Diazacyaninfarbstoffe ergeben brillante und farbstarke gelbe bis orangefarbene Färbungen mit hohen Lichtechtheiten und guten Wasch-, Schweiß- und Dekaturechtheiten. Die Farbstoffe sind in einem großen pH-Bereich, z. B. von 2 bis 7, stabil und können gegebenenfalls mit anderen kationischen Farbstoffen kombiniert angewendet werden.

Gegenüber bekannten Diazacyaninfarbstoffen, beispielsweise solchen die der Formel (I) entsprechen, jedoch als Substituent  $R^3$  Wasserstoff oder Methyl enthalten (siehe z. B. EP-A 55 224), zeichnen sich die erfindungsgemäßen Farbstoffe insbesondere dadurch aus, daß sie, falls sie in unbeabsichtigter Weise in die Umwelt geraten, dort eine stark verminderte Daphnien-, Fisch- und Algentoxizität aufweisen. Die erfindungsgemäßen Farbstoffe können deshalb mit weniger Aufwand transportiert werden.

60 Beispiele

Beispiel 1

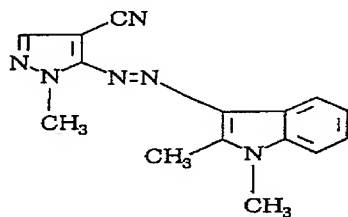
a) Diazotierung

65 In 50 ml 96gew.-%iger Schwefelsäure wurden langsam 7,2 g Natriumnitrit eingetragen und 100 ml einer Mischung aus 1 Gew.-Teil Propionsäure und 5 Gew.-Teilen Essigsäure zugegeben. Bei einer Temperatur von weniger als  $+3^{\circ}\text{C}$  wurden langsam 10,9 g 1-Methyl-4-cyano-5-aminopyrazol und 100 ml des oben angegebenen

Propionsäure-Essigsäure-Gemisches zugefügt. Es wurde noch 2 Stunden bei einer Temperatur von unter  $+3^{\circ}\text{C}$  nachgerührt.

#### b) Kupplung

14,5 g 1,2-Dimethylindol wurden in 100 ml des auch bei a) eingesetzten Propionsäure-Essigsäure-Gemisches gelöst und diese Lösung bei Temperaturen unter  $+5^{\circ}\text{C}$  langsam mit der gemäß a) hergestellten Diazoniumsalzlösung versetzt. Die vereinigten Lösungen wurden anschließend mit Natriumacetat auf einen pH-Wert von 5 eingestellt, mit 1,5 l Wasser verdünnt, 10 Minuten verrührt und dann abgesaugt. So wurden 21,9 g des Azofarbstoffs der Formel



erhalten.

#### c) Methylierung

11,1 g des gemäß b) erhaltenen Azofarbstoffs wurden in 100 ml N-Methylpyrrolidon mit 25 ml Dimethylsulfat 13 Stunden bei  $80^{\circ}\text{C}$  methyliert. Danach wurde abgekühlt, abgesaugt und mit N-Methylpyrrolidon gewaschen. Der feuchte Filterkuchen wurde in 400 ml 5gew.-%iger wäßriger Kochsalzlösung 2 Stunden bei Raumtemperatur verrührt. Dann wurde abgetrennt und der Niederschlag mit 5gew.-%iger Kochsalzlösung gewaschen. Es wurden 12,3 g des Farbstoffs der Formel (I) mit  $\text{R}^1 = \text{CH}_3$ ,  $\text{R}^2 = \text{H}$ ,  $\text{R}^3 = \text{CN}$ ,  $\text{R}^4 = \text{CH}_3$ ,  $\text{R}^5 = \text{CH}_3$  und  $\text{R}^6 = \text{H}$  erhalten. Der  $\lambda_{\text{max}}$ -Wert dieses Farbstoffs betrug 458 nm.

#### Beispiele 2 bis 67

Diese Beispiele wurden analog Beispiel 1 durchgeführt. Dabei wurden die in der folgenden Tabelle aufgeführten Produkte erhalten.

Tabelle 1

	Beispiel	R <sup>1</sup>	R <sup>2</sup>	R <sup>3</sup>	R <sup>4</sup>	R <sup>5</sup>	R <sup>6</sup>	$\lambda_{\max}$
5	2	Me	H	COOEt	H	Me	H	424
	3	Me	H	COOEt	Me	Me	H	435
10	4	Me	H	COOEt	H	Ph	H	451
	5	Me	H	COOEt	Me	Ph	H	443
15	6	Me	H	COOEt	Me	4-Cl-Ph	H	442
	7	Me	H	COOEt	Me	4-OCH <sub>3</sub> -Ph	H	453
	8	Me	H	COOEt	Me	Ph	5-Me	446
20	9	Me	H	COOEt	Me	Ph	6-Cl	439
	10	Ph	H	COOEt	H	Me	H	440
25	11	Ph	H	COOEt	Me	Me	H	447
	12	Ph	H	COOEt	H	Ph	H	461
	13	Ph	H	COOEt	Me	Ph	H	451
30	14	Me	H	CN	H	Me	H	453
	15	Me	H	CN	Me	Me	H	458
35	16	Me	H	CN	H	Ph	H	480
	17	Me	H	CN	Me	Ph	H	451
	18	Me	H	CN	Me	4-Cl-Ph	H	469
40	19	Me	H	CN	Me	4-OCH <sub>3</sub> -Ph	H	478
	20	Me	H	CN	Me	Ph	5-Me	471
	21	Me	H	CN	Me	Ph	6-Cl	467
45	22	Ph	H	CN	H	Me	H	465
	23	Ph	H	CN	Me	Me	H	468
50	24	Ph	H	CN	H	Ph	H	494
	25	Ph	H	CN	Me	Ph	H	481

55

60

65

## DE 43 15 383 A1

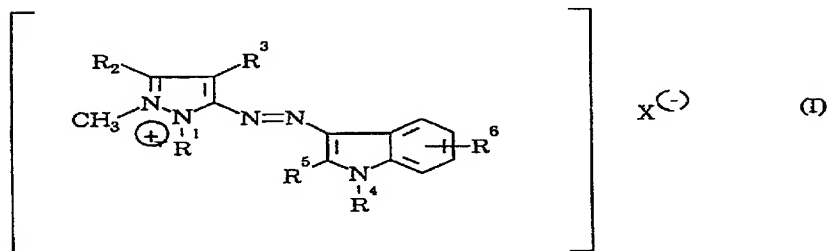
Beispiel	R <sup>1</sup>	R <sup>2</sup>	R <sup>3</sup>	R <sup>4</sup>	R <sup>5</sup>	R <sup>6</sup>	$\lambda_{\max}$	
26	Ph	Me	CN	Me	H	H	454	5
27	Ph	Me	CN	Me	Me	H	463	
28	Ph	Me	CN	H	Ph	H	493	
29	Ph	Me	CN	Me	Ph	H	480	10
30	Me	Me	CN	H	Ph	H	480	
31	Me	Me	CN	Me	Ph	H	468	15
32	Me	Me	CN	H	Me	H	452	
33	Me	Me	CN	Me	Me	H	457	
34	Ph	CH <sub>2</sub> CN	CN	H	Ph	H	488	20
35	Ph	CH <sub>2</sub> CN	CN	Me	Ph	H	473	
36	Ph	CH <sub>2</sub> CN	CN	H	Me	H	458	25
37	Ph	CH <sub>2</sub> CN	CN	Me	Me	H	464	
38	Me	H	CONH <sub>2</sub>	H	Ph	H	463	
39	Me	H	CONH <sub>2</sub>	Me	Ph	H	459	30
40	Me	H	CONH <sub>2</sub>	Me	Me	H	448	
41	Ph	H	CONH <sub>2</sub>	H	Ph	H	476	
42	Ph	H	CONH <sub>2</sub>	Me	Ph	H	472	35
43	Ph	H	CONH <sub>2</sub>	H	Me	H	460	
44	Ph	H	CONH <sub>2</sub>	Me	Me	H	467	40
45	Me	Me	COOEt	H	Ph	H	447	
46	Me	Me	COOEt	Me	Ph	H	442	
47	Me	Me	COOEt	Me	Me	H	433	45
48	Ph	Me	COOEt	H	Ph	H	429	
49	Ph	Me	COOEt	Me	Ph	H	423	50
								55
								60
								65

Beispiel	R <sup>1</sup>	R <sup>2</sup>	R <sup>3</sup>	R <sup>4</sup>	R <sup>5</sup>	R <sup>6</sup>	$\lambda_{\max}$
50	Ph	Me	COOEt	H	Me	H	418
51	Ph	Me	COOEt	Me	Me	H	424
52	Me	Me	COOMe	Me	Me	H	432
53	Ph	Me	COOMe	H	Ph	H	436
54	Ph	Me	COOMe	Me	Ph	H	444
55	Ph	Me	COOMe	H	Me	H	414
56	Me	CH <sub>2</sub> CN	CN	H	Ph	H	472
57	Me	CH <sub>2</sub> CN	CN	Me	Ph	H	466
58	Me	CH <sub>2</sub> CN	CN	H	Me	H	438
59	Me	CH <sub>2</sub> CN	CN	Me	Me	H	452
60	Me	Ph	CN	H	Ph	H	476
61	Me	Ph	CN	Me	Ph	H	464
62	Ph	Ph	CN	H	Ph	H	482
63	Ph	Ph	CN	Me	Ph	H	478
64	Ph	Ph	CN	H	Me	H	454
65	Ph	Ph	CN	Me	Me	H	463
66	Me	H	COOMe	H	Ph	H	461
67	Me	H	COOMe	Me	Ph	H	442

Me = Methyl, Et = Ethyl, Ph = Phenyl

#### Patentansprüche

##### 1. Kationische Diazacyaninfarbstoffe der Formel (I)



in der

R<sup>1</sup> für gegebenenfalls substituiertes Alkyl oder gegebenenfalls substituiertes Aryl,

R<sup>2</sup> für Wasserstoff, gegebenenfalls substituiertes Alkyl oder gegebenenfalls substituiertes Aryl,

R<sup>3</sup> für gegebenenfalls substituiertes Alkoxycarbonyl, gegebenenfalls substituiertes Aminocarbonyl oder Cyano,

R<sup>4</sup> für Wasserstoff oder gegebenenfalls substituiertes Alkyl,

R<sup>5</sup> für gegebenenfalls substituiertes Alkyl oder gegebenenfalls substituiertes Aryl,  
R<sup>6</sup> für Wasserstoff, gegebenenfalls substituiertes Alkyl, Halogen, gegebenenfalls durch Alkyl oder Aryl, die ihrerseits gegebenenfalls substituiert sein können, substituiertes Amino, Cyano, Nitro, gegebenenfalls substituiertes Alkoxy-carbonyl, gegebenenfalls substituiertes Alkyl-carbonyl, gegebenenfalls substituiertes Aryl-carbonyl, gegebenenfalls substituiertes Arylsulfonyl oder gegebenenfalls durch Alkyl oder Aryl, die ihrerseits gegebenenfalls substituiert sein können, substituiertes Aminosulfonyl und  
X<sup>0</sup> für ein Äquivalent eines in der Farbstoffchemie üblichen Anions stehen.  
2. Farbstoffe nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß in der Formel (I)  
R<sup>1</sup> für C<sub>1</sub>—C<sub>4</sub>-Alkyl, das gegebenenfalls durch C<sub>1</sub>—C<sub>4</sub>-Alkoxy, Phenyl, Hydroxy, Carbonyl, C<sub>1</sub>—C<sub>4</sub>-Alkoxy-carbonyl, Halogen, Cyano, gegebenenfalls substituiertes Amino, Aminocarbonyl, Sulfonyl, C<sub>1</sub>—C<sub>4</sub>-Alkoxy-sulfonyl, C<sub>6</sub>—C<sub>10</sub>-Arylsulfonyloxy-C<sub>1</sub>—C<sub>4</sub>-Alkyl der Formel Aryl-SO<sub>2</sub>-O-alkyl-, Phenoxy-sulfonyl oder Aminosulfonyl substituiert ist,  
wobei bei Phenylsubstituenten das Phenyl gegebenenfalls ein- bis viermal durch C<sub>1</sub>—C<sub>4</sub>-Alkyl, Halogen, Nitro, C<sub>1</sub>—C<sub>4</sub>-Alkoxy, C<sub>6</sub>—C<sub>10</sub>-Aryl-C<sub>1</sub>—C<sub>4</sub>-Alkoxy der Formel Aryl-alkoxy-, Cyano, Nitro, Hydroxy, Amino, das gegebenenfalls seinerseits ein- oder zweimal durch C<sub>1</sub>—C<sub>4</sub>-Alkyl, Phenyl, Acetyl oder Benzoyl substituiert sein kann. Aminocarbonyl, das gegebenenfalls seinerseits ein- oder zweimal durch C<sub>1</sub>—C<sub>4</sub>-Alkyl oder Phenyl substituiert sein kann, Sulfonyl, C<sub>1</sub>—C<sub>4</sub>-Alkylsulfonyl oder Aminosulfonyl substituiert sein kann,  
wobei bei Aminosulfonylsubstituenten die Aminogruppe gegebenenfalls ihrerseits ein- bis zweimal durch C<sub>1</sub>—C<sub>4</sub>-Alkyl oder Phenyl substituiert sein kann, und  
wobei bei Amino-, Aminocarbonyl- oder Aminosulfonylsubstituenten die Aminogruppe gegebenenfalls jeweils ein- oder zweimal durch C<sub>1</sub>—C<sub>4</sub>-Alkyl, Phenyl oder Acetyl substituiert sein kann, oder  
für Phenyl, das gegebenenfalls durch C<sub>1</sub>—C<sub>4</sub>-Alkyl, C<sub>1</sub>—C<sub>4</sub>-Alkoxy, C<sub>6</sub>—C<sub>10</sub>-Aryl-C<sub>1</sub>—C<sub>4</sub>-Alkoxy der Formel Alkoxy-aryl-, Amino, Aminocarbonyl, C<sub>1</sub>—C<sub>4</sub>-Alkoxy-sulfonyl, C<sub>1</sub>—C<sub>4</sub>-Alkoxy-carbonyl, C<sub>6</sub>—C<sub>10</sub>-Aryl-sulfonyl-oxy-C<sub>1</sub>—C<sub>4</sub>-alkyl der Formel Aryl-SO<sub>2</sub>-O-Alkyl-, Sulfonyl, Phenoxy-sulfonyl, Cyano, Nitro, Hydroxy oder Carboxyl substituiert ist,  
wobei Aminosubstituenten gegebenenfalls ein- oder zweimal durch C<sub>1</sub>—C<sub>6</sub>-Alkyl, Phenyl oder Acetyl substituiert sein können und  
wobei bei Aminocarbonyl- und Aminosulfonylsubstituenten die Aminogruppe gegebenenfalls jeweils ein- oder zweimal durch C<sub>1</sub>—C<sub>4</sub>-Alkyl oder Phenyl substituiert sein kann.  
R<sup>2</sup> für Wasserstoff, für C<sub>1</sub>—C<sub>4</sub>-Alkyl, das gegebenenfalls in gleicher Weise substituiert sein kann wie bei der Definition von Alkyl bei R<sup>1</sup> angegeben oder für Phenyl, das gegebenenfalls in gleicher Weise substituiert sein kann wie bei der Definition von Phenyl bei R<sup>1</sup> angegeben,  
R<sup>3</sup> für C<sub>1</sub>—C<sub>4</sub>-Alkoxy-carbonyl, das gegebenenfalls in gleicher Weise substituiert sein kann, wie bei der Definition von C<sub>1</sub>—C<sub>4</sub>-Alkyl bei R<sup>1</sup> angegeben, für Aminocarbonyl, das gegebenenfalls in gleicher Weise substituiert sein kann, wie bei der Definition von C<sub>1</sub>—C<sub>4</sub>-Alkyl substituierten Aminocarbonyl bei R<sup>1</sup> angegeben oder für Cyano,  
R<sup>4</sup> für Wasserstoff oder für C<sub>1</sub>—C<sub>4</sub>-Alkyl, das gegebenenfalls in gleicher Weise substituiert sein kann, wie bei der Definition von C<sub>1</sub>—C<sub>4</sub>-Alkyl bei R<sup>1</sup> angegeben,  
R<sup>5</sup> für C<sub>1</sub>—C<sub>4</sub>-Alkyl, das gegebenenfalls in gleicher Weise substituiert sein kann, wie bei der Definition von C<sub>1</sub>—C<sub>4</sub>-Alkyl bei R<sup>1</sup> angegeben oder für Phenyl, das gegebenenfalls in gleicher Weise substituiert sein kann, wie bei der Definition von Phenyl bei R<sup>1</sup> angegeben,  
R<sup>6</sup> für Wasserstoff, für C<sub>1</sub>—C<sub>4</sub>-Alkyl, das gegebenenfalls in gleicher Weise substituiert sein kann, wie bei der Definition von C<sub>1</sub>—C<sub>4</sub>-Alkyl bei R<sup>1</sup> angegeben, für Chlor, für Amino, Aminocarbonyl oder Aminosulfonyl, die gegebenenfalls in gleicher Weise substituiert sein können wie bei der Definition von C<sub>1</sub>—C<sub>4</sub>-Alkyl, das mit diesen Resten substituiert ist, bei R<sup>1</sup> angegeben, für Cyano, für Nitro, für C<sub>1</sub>—C<sub>4</sub>-Alkoxy-carbonyl, für C<sub>1</sub>—C<sub>4</sub>-Alkyl-carbonyl, für C<sub>6</sub>—C<sub>10</sub>-Aryl-C<sub>1</sub>—C<sub>4</sub>-Alkyl-carbonyl, für C<sub>1</sub>—C<sub>4</sub>-Alkylsulfonyl, für C<sub>6</sub>—C<sub>10</sub>-Aryl-C<sub>1</sub>—C<sub>4</sub>-Alkylsulfonyl, für C<sub>6</sub>—C<sub>10</sub>-Arylsulfonyl oder für Aminosulfonyl, das gegebenenfalls ein- oder zweimal mit C<sub>1</sub>—C<sub>4</sub>-Alkyl oder Phenyl substituiert sein kann und  
X<sup>0</sup> für ein Äquivalent von Chlorid, Bromid, Sulfat, Methylsulfat, Acetat, Lactat, Tetrafluoroborat, Trichlorzinkat, Tetrachlorzinkat oder Tetrachlorferrat stehen.  
3. Farbstoffe nach Ansprüchen 1 und 2, dadurch gekennzeichnet, daß in der Formel (I)  
R<sup>1</sup> für C<sub>1</sub>—C<sub>4</sub>-Alkyl, das gegebenenfalls ein- bis zweimal durch Phenyl, Hydroxy, Chlor, Cyano oder Aminocarbonyl substituiert sein kann oder für Phenyl, das gegebenenfalls ein- bis dreimal durch C<sub>1</sub>—C<sub>4</sub>-Alkyl, C<sub>1</sub>—C<sub>4</sub>-Alkoxy, Cyano, Nitro, Hydroxy oder Amino, das gegebenenfalls seinerseits ein- oder zweimal durch C<sub>1</sub>—C<sub>4</sub>-Alkyl, Phenyl oder Acetyl substituiert sein kann,  
R<sup>2</sup> für Wasserstoff, für C<sub>1</sub>—C<sub>4</sub>-Alkyl, das gegebenenfalls ein- oder zweimal durch Cyano oder Aminocarbonyl substituiert sein kann oder für Phenyl, das gegebenenfalls ein- bis dreimal durch C<sub>1</sub>—C<sub>4</sub>-Alkyl, C<sub>1</sub>—C<sub>4</sub>-Alkoxy, C<sub>1</sub>—C<sub>4</sub>-Alkoxy-carbonyl oder Cyano substituiert sein kann  
R<sup>3</sup> für C<sub>1</sub>—C<sub>4</sub>-Alkoxy-carbonyl, das gegebenenfalls ein- bis zweimal durch Phenyl substituiert sein kann, für Aminocarbonyl, das gegebenenfalls ein- oder zweimal durch C<sub>1</sub>—C<sub>4</sub>-Alkyl oder Phenyl substituiert sein kann oder für Cyano,  
R<sup>4</sup> für Wasserstoff oder für C<sub>1</sub>—C<sub>4</sub>-Alkyl, das gegebenenfalls ein- bis zweimal durch Chlor, Cyano, C<sub>1</sub>—C<sub>4</sub>-Alkoxy-carbonyl, Phenyl oder Aminocarbonyl substituiert sein kann, wobei Aminocarbonyl gegebenenfalls ein- oder zweimal durch C<sub>1</sub>—C<sub>4</sub>-Alkyl oder Phenyl substituiert sein kann,  
R<sup>5</sup> für C<sub>1</sub>—C<sub>4</sub>-Alkyl, das gegebenenfalls ein- oder zweimal durch Chlor oder Cyano substituiert sein kann oder für Phenyl, das gegebenenfalls ein- bis dreimal durch C<sub>1</sub>—C<sub>4</sub>-Alkyl, Chlor, Cyano, Nitro, C<sub>1</sub>—C<sub>4</sub>-Al-

koxy, C<sub>1</sub>—C<sub>4</sub>-Alkoxy-carbonyl, Sulfonyl, C<sub>1</sub>—C<sub>4</sub>-Alkoxy-sulfonyl, Amino oder Aminocarbonyl substituiert sein kann, wobei Amino und Aminocarbonyl gegebenenfalls ein- oder zweimal durch C<sub>1</sub>—C<sub>4</sub>-Alkyl oder Phenyl substituiert sein kann,

R<sup>6</sup> für Wasserstoff, für Chlor, für C<sub>1</sub>—C<sub>4</sub>-Alkyl, das gegebenenfalls ein- oder zweimal durch C<sub>1</sub>—C<sub>4</sub>-Alkoxy, Amino oder Aminocarbonyl substituiert sein können, wobei Amino und Aminocarbonyl gegebenenfalls ein- oder zweimal durch C<sub>1</sub>—C<sub>4</sub>-Alkyl oder Phenyl substituiert sein können, für Amino, das gegebenenfalls ein- oder zweimal durch C<sub>1</sub>—C<sub>4</sub>-Alkyl, das gegebenenfalls ein- oder zweimal durch Cyano, Chlor oder Phenyl substituiert sein kann, für Aminocarbonyl, das gegebenenfalls ein- oder zweimal durch C<sub>1</sub>—C<sub>4</sub>-Alkyl oder Phenyl substituiert sein kann, für Cyano, für Nitro, für C<sub>1</sub>—C<sub>4</sub>-Alkoxy-carbonyl, für C<sub>1</sub>—C<sub>4</sub>-Alkyl-carbonyl, C<sub>1</sub>—C<sub>4</sub>-Alkyl-sulfonyl, für Phenylsulfonyl oder für Aminosulfonyl, das gegebenenfalls ein- oder zweimal durch C<sub>1</sub>—C<sub>4</sub>-Alkyl oder Phenyl substituiert sein kann, stehen und

X<sup>9</sup> die in Anspruch 2 angegebene Bedeutung hat.

4. Farbstoff nach Ansprüchen 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, daß in der Formel (I)

R<sup>1</sup> für Methyl, Ethyl oder Phenyl,

R<sup>2</sup> für Wasserstoff, Methyl, Ethyl, Cyanomethyl, Aminocarbonylmethyl oder Phenyl,

R<sup>3</sup> für Methoxycarbonyl, Ethoxycarbonyl, Benzoxycarbonyl, Cyano oder Aminocarbonyl,

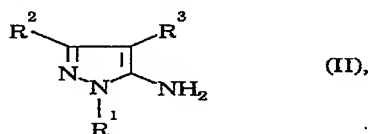
R<sup>4</sup> für Wasserstoff oder C<sub>1</sub>—C<sub>4</sub>-Alkyl, das gegebenenfalls durch eine Phenyl-, Cyano- oder Aminocarbonylgruppe substituiert sein kann, wobei Aminocarbonyl gegebenenfalls ein- oder zweimal durch C<sub>1</sub>—C<sub>4</sub>-Alkyl oder Phenyl substituiert sein kann,

R<sup>5</sup> für C<sub>1</sub>—C<sub>4</sub>-Alkyl, das gegebenenfalls durch eine Cyanogruppe substituiert sein kann, oder für Phenyl, das gegebenenfalls ein- oder zweimal durch Methyl, Ethyl, Amino, Cyano, Aminocarbonyl, Methoxy, Ethoxy, Methoxycarbonyl oder Ethoxycarbonyl substituiert sein kann, wobei Amino gegebenenfalls ein- oder zweimal durch Methyl oder Ethyl und Aminocarbonyl gegebenenfalls ein- oder zweimal durch Methyl, Ethyl oder Phenyl substituiert sein kann und

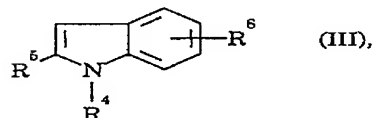
R<sup>6</sup> für Wasserstoff, für Methyl oder Ethyl, die gegebenenfalls durch eine Cyano-, Methoxy-, Ethoxy-, Amino- oder Aminocarbonylgruppe substituiert sein können, wobei Amino gegebenenfalls ein- oder zweimal durch Methyl oder Ethyl und Aminocarbonyl gegebenenfalls ein- oder zweimal durch Methyl, Ethyl oder Phenyl substituiert sein kann, für Amino, das gegebenenfalls ein- oder zweimal durch Methyl, Ethyl, Cyanmethyl, Cyanethyl, Methylphenyl oder Ethylphenyl substituiert sein kann, für Aminocarbonyl, das gegebenenfalls ein- oder zweimal durch Methyl, Ethyl oder Phenyl substituiert sein kann, für Cyano, für Nitro, für Methoxycarbonyl, für Ethoxycarbonyl, für Methylsulfonyl, für Ethylsulfonyl, Phenylsulfonyl oder Aminosulfonyl in 5-Stellung und

X<sup>9</sup> für ein Äquivalent von Chlorid, Acetat, Trichlorzinkat oder Tetrachlorferrat stehen.

5. Verfahren zur Herstellung von kationischen Diazacyaninfarbstoffen des Anspruchs 1, dadurch gekennzeichnet, daß man eine Verbindung der Formel (II)



in der R<sup>1</sup>, R<sup>2</sup> und R<sup>3</sup> die bei Formel (I) angegebene Bedeutung haben, mit Nitrosylschwefelsäure in Gegenwart von Essigsäure und/oder Propionsäure diazotiert, das Diazotierungsprodukt mit einer Verbindung der Formel (III) umsetzt



in der R<sup>4</sup>, R<sup>5</sup> und R<sup>6</sup> die in Anspruch 1 angegebene Bedeutung haben,

kuppelt und die entstandenen Azofarbstoffe mit einem Methylierungsmittel in einem Lösungsmittel methyliert.

6. Verfahren nach Anspruch 5, dadurch gekennzeichnet, daß man die Diazotierung unter +10°C, die Kupplung unter +30°C und die Methylierung bei 40 bis 90°C durchführt.

7. Verfahren nach Ansprüchen 5 und 6, dadurch gekennzeichnet, daß man die Kupplungskomponente in einer Menge von 1,01 bis 1,20 Mol, bezogen auf das Diazotierungsprodukt der Verbindung der Formel (II) einsetzt.

8. Verwendung von kationischen Diazacyaninfarbstoffen des Anspruchs 1 zum Färben und Bedrucken von Textilfasermaterialien.

9. Verwendung nach Anspruch 8, dadurch gekennzeichnet, daß es sich bei den Textilfasermaterialien um solche handelt, die aus Polyacrylnitril, sauer modifizierten Polyamiden oder sauer modifizierten Polyestern



bestehen oder eines oder mehrere dieser Materialien enthalten.

10. Textilfasermaterialien, dadurch gekennzeichnet, daß sie mit kationischen Diazacyaninfarbstoffen des Anspruchs 1 gefärbt oder bedruckt sind.

5

10

15

20

25

30

35

40

45

50

55

60

65

- Leerseite -

---